

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **79100807.1**

⑤① Int. Cl.²: **C 07 C 17/42**

⑳ Anmeldetag: **16.03.79**

③① Priorität: **17.03.78 DE 2811779**
13.12.78 DE 2853848

⑦① Anmelder: **WACKER-CHEMIE GMBH,**
Prinzregentenstrasse 22, D-8000 München 22 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **03.10.79**
Patentblatt 79/20

⑦② Erfinder: **Dempf, Dominik, Dr. Dipl.-Chem.,**
Schifferlehnstrasse 1, D-8261 Mehring-Oed (DE)
Erfinder: **Knabl, Rudolf, Robert-Koch-Strasse 55,**
D-8263 Burghausen (DE)
Erfinder: **Schmidhammer, Ludwig, Dr., Dipl.-Chem.,**
Pappelweg 5, D-8261 Haiming/Markt 1 (DE)
Erfinder: **Mack, Wilhelm, Dr., Dipl.-Chem.,**
Unghausen 24, D-8263 Burghausen (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT SE**

⑤④ **Stabilisiertes Perchloräthylen.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft stabilisiertes Perchloräthylen, welches 0,001 bis 0,1 Gew.% N-Alkylmorpholin, 0,001 bis 0,01 Gew.% Alkylphenole, 0,0005 bis 0,002 Gew.% Diisopropylamin und 0,05 bis 0,5 Gew.% Cyclohexenoxid enthält. Durch die Mischung dieser Stabilisatoren wird das Perchloräthylen in hervorragendem Maße, insbesondere gegen Oxidationszersetzung beim Kontakt mit Metallen oder Metallsalzen, gegebenenfalls unter Einwirkung von Licht, stabilisiert. Eine weitere Verbesserung der Zusammenwirkung kann durch den Zusatz von 0,005 bis 0,1 Gew.% Epoxipropanol erzielt werden.

EP 0 004 355 A2

WACKER - CHEMIE
G M B H

München, den 11.1.1979
LC-PAT/Dr.St/we

Wa 7813-C/Wa 7865-C
=====

Stabilisiertes Perchloräthylen

Stabilisiertes Perchloräthylen ist bekannt. In der DE-OS 24 49 667 wird zur Stabilisierung die Zugabe von N-Alkylmorpholin und Alkylphenol empfohlen. Aus der US-Patentschrift 3 133 885 ist es bekannt, zur Stabilisierung Amine und Oxirane einzusetzen. Stabilisiertes Perchloräthylen nach DE-OS 24 49 667 vermag bezüglich der Säureaufnahmefähigkeit den gestiegenen Anforderungen der Technik nicht mehr gerecht zu werden, solches, stabilisiert nach US-PS 3 133 885, erfüllt hinsichtlich der korrosiven Eigenschaften die technischen Anforderungen nur in unbefriedigender Weise. Schließlich ist auch stabilisiertes Perchloräthylen bekannt, das Phenole und Oxirane vereinigt, wobei gleichzeitig Anilin oder Pyrrole anwesend sein können. Zur Stabilisierung gegen oxidative Einflüsse müssen Anilin bzw. Pyrrol jedoch in vergleichsweise großen Mengen eingesetzt werden.

Um den gestiegenen Anforderungen gerecht zu werden, ist es Aufgabe der Erfindung, stabilisiertes Perchloräthylen anzugeben, das hinsichtlich Säureaufnahmefähigkeit und Korrosionsverhalten sowie Stabilisierungswirkung bisherigem stabilisiertem Perchloräthylen überlegen ist.

- Gegenstand der Erfindung ist stabilisiertes Perchloräthylen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es 0,001 bis 0,01 Gew.% N-Alkylmorpholin mit geraden oder verzweigten Alkylketten mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und ggf. Alkylsubstituenten mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen am Ring trägt, sowie deren Gemische
- 5 0,001 bis 0,01 Gew.% Alkylphenole mit gerader oder verzweigter Alkylkette mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen in o- und/oder p-Stellung sowie deren Gemische
- 10 0,0005 bis 0,002 Gew.% Diisopropylamin und 0,05 bis 0,5 Gew.% Cyclohexenoxid enthält.

Eine bevorzugte Ausführungsform des stabilisierten Perchloräthylens ist dadurch gekennzeichnet, daß die erfindungsgemäßen N-Alkylmorpholine in Mengen zwischen 0,004 bis 0,008 Gew.%, die erfindungsgemäßen Alkylphenole in Mengen von 0,004 bis 0,008 Gew.%, das erfindungsgemäß genannte Diisopropylamin in Mengen von 0,0008 bis 0,0015 Gew.% und das erfindungsgemäß genannte Cyclohexenoxid in Mengen von 0,1 bis 0,3 Gew.% enthalten sind.

20 Häufig ist es vorteilhaft, Epoxypropanol in Mengen zwischen 0,005 bis 0,1 Gew.% mit einzusetzen.

Unter den erfindungsgemäß genannten N-Alkylmorpholinen sind N-Methyl- oder N-Äthylmorpholin als besonders bevorzugt zu bezeichnen, unter den erfindungsgemäß genannten Alkylphenolen zeichnet sich in besonderer Weise das p.-tert.-Butylphenol aus.

Überraschenderweise war es möglich, durch Kombination bekannter stabilisierender Komponenten eine synergistisch gesteigerte Stabilisierung zu erreichen. Dies ist umso mehr überraschend, als durch die DE-OS 24 49 667 und DRP 573 105 bekannt war, daß die stabilisierende Wirkung von Alkylphenolen und N-Methylmorpholin durch die Zugabe von Diisopropylamin stark abgeschwächt wird.

35 Durch die Mitverwendung von zusätzlichem Cyclohexenoxid wird da-

gegen die stabilisierende Wirkung, insbesondere gegen korrosiven Angriff, nicht abgeschwächt, sondern im Gegenteil wesentlich erhöht.

- 5 Diese Wirkung wird in zufriedenstellender Weise nur von Cyclohexenoxid erfüllt.

Durch die Zugabe von Epoxypropanol wird ein zusätzlicher Schutz gegen unerwünschte Umlagerung von Cyclohexenoxid erreicht.

10

- Stabilisiertes Perchloräthylen soll bereits bei einem geringen Gehalt stabilisierender Komponenten eine langanhaltende stabilisierende Wirkung auf Perchloräthylen gegen oxidative Zersetzung beim Kontakt mit Metallen, Legierungen, Metallsalzen, 15 Schneidölen und Einwirkung von Licht und thermischer Belastung aufweisen und darüberhinaus dem Perchloräthylen eine langanhaltende gesteigerte Säureaufnahmefähigkeit verleihen. Insbesondere soll die Stabilität gegenüber Metallen wie Eisen, Kupfer, Zink und Aluminium gut sein und Korrosion an diesen Metallen verhindert werden. 20

Die Stabilisatorkomponenten sind im Perchloräthylen in gelöster Form enthalten.

- 25 Unter N-Alkylmorpholin wird erfindungsgemäß Morpholin mit verzweigten oder geraden Alkylketten mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen verstanden, weiterhin kann der Ring in 2-, 3-, 5- oder 6-Stellung mit Alkylketten mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein. Vorzugsweise wird N-Methyl- bzw. N-Äthylmorpholin eingesetzt.

30

- Unter Alkylphenolen werden o- und/oder p-Alkylphenole mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen mit gerader oder verzweigter Alkylkette verstanden. Vorzugsweise werden solche Alkylphenole eingesetzt, 35 die 2 bis 8 Kohlenstoffatome in der Alkylkette aufweisen, insbesondere solche Alkylphenole, die eine verzweigte Alkylkette mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen in p-Stellung aufweisen, auch im Gemisch, verwendet.

Besonders gute Stabilisierung erhält man mit einem Gemisch aus N-Methylmorpholin, p.-tert.-Butylphenol, Diisopropylamin und Cyclohexenoxid. Die Stabilisatorwirksamkeit gegen oxidative Einflüsse wird durch Untersuchungen entsprechend den Bedingungen des MIL-Tests 7003 ermittelt. Dazu werden in einem Testkolben 200 ml Perchloräthylen von unten durch eine mattierte 150 Watt Glühlampe beheizt und belichtet. Das dabei siedende Perchloräthylen kommt mit einem Stahlstreifen von 12,7 mm x 50,8 mm x 1,59 mm, der mit einem VA-Draht in einem auf den Kolben aufgesetzten Rückflußkühler aufgehängt ist, in Berührung. Ein zweiter Stahlstreifen von 6,35 mm x 19,5 mm x 1,59 mm wird auf den Kolbenboden in die siedende Flüssigkeit gelegt. Durch ein Glasrohr mit 3 mm Durchmesser, das 6,35 mm über dem Kolbenboden endet, wird ein mit Wasser gesättigter Sauerstoffstrom von 10 bis 12 Blasen/Minute in das Perchloräthylen eingeleitet. Vom abgekühlten Kolbeninhalt wird eine Probe entnommen und im wäßrigen Auszug durch Titration mit 0,1 N-Natronlauge gegen Phenolphthalein die Acidität bestimmt. Proben, deren Säuregehalt nach dem 48-stündigen Test 0,02 Gew.% Salzsäure übersteigen, sind unwirksam stabilisiert. Das Maß für den Stabilisierungseffekt ist die Zeit bis zur Erreichung der Aciditätsgrenze von 0,02 Gew.% Salzsäure im Perchloräthylen, ausgedrückt in Stunden. Die Säureaufnahmefähigkeit von stabilisiertem Perchloräthylen bestimmt man wie folgt:

25 cm³ Hydrochlorierungslösung (hergestellt aus 1 cm³ konzentrierter Salzsäure und 250 cm³ Methanol) werden mit 25 cm³ destilliertem Wasser in einen Erlenmeyerkolben gefüllt und mit 0,1 N-Natronlauge gegen Phenolphthalein bis zur bleibenden Rosafärbung titriert (Verbrauch A in ml). Dann werden 25 cm³ des Hydrochlorierungsreagenzes und 15 cm³ Probe in einen Kolben pipettiert und am Rückfluß 5 Minuten erwärmt. Nach Abkühlen werden 25 cm³ destilliertes Wasser zugegeben und mit 0,1 N-Natronlauge titriert (Verbrauch B in ml). Die Säureaufnahmefähigkeit berechnet sich zu

$$\frac{(A - B) \times 0,4}{V \times D} = \text{Gew. \% Natronlauge}$$

V = Volumen der Probe in cm³

D = Dichte der Probe in g/cm³

5

Die Stabilisatorwirksamkeit gegenüber Korrosion wird durch einfache Tests demonstriert, wobei Proben von Metallstreifen aus Eisen, Kupfer, Aluminium, Zink, die teilweise in die Flüssigphase eintauchen, mit Perchloräthylen 168 Stunden am Rückfluß gekocht werden. Das Ausmaß der Verfärbung bzw. Teerbildung an der Metalloberfläche nach Testende ist ein Maß für die korrosiven Eigenschaften des stabilisierten Perchloräthylens.

10

15

Die folgenden Beispiele, die in der Tabelle 1 zusammengefaßt sind, zeigen in deutlicher Weise die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Stabilisierung.

Tabelle I

20

25

30

35

Nr.	ppm Stabilisator	Stunden bis zur Erreichung der Aciditätsgrenze	SAF % NaOH nach 72 h Rückfluß*)	Korrosionsverhalten gegenüber Fe, Cu, Zn, Al
1	15 Diisopropylamin			
	50 N-Methylmorpholin	100	0,01	starke Korrosion Cu, Zn
	30 p.-tert.-Butylphenol			
2	50 N-Methylmorpholin			
3	30 p.-tert.-Butylphenol	145	0,01	leichte Korrosion Fe, Cu, Zn
	50 N-Methylmorpholin			
	30 p.-tert.-Butylphenol	180	0,06	Korrosion Fe, Zn
	2 500 Cyclohexenoxid			

5	Nr.	ppm Stabilisator	Stunden bis zur Erreichung der Aciditäts-grenze	SAF % NaOH nach 72 h Rückfluß*)	Korrosionsverhalten gegenüber Fe, Cu, Zn, Al
	4	15 Diisopropylamin			
		30 p.-tert.-Butylphenol	70	0,06	leichte Korrosion gegenüber Fe, Cu, Al
		2 500 Cyclohexenoxid			
10	5	15 Diisopropylamin			
		50 N-Methylmorpholin			keine Korrosion gegenüber Fe, Cu, Al, Zn
		30 p.-tert.-Butylphenol	390	0,07	
		2 500 Cyclohexenoxid			
15	6	15 Diisopropylamin			
		50 N-Methylmorpholin			leichte Korrosion an Fe, Zn, Cu
		30 p.-tert.-Butylphenol	175	0,04	
		2 500 Propylenoxid			
20	7	15 Diisopropylamin			
		50 N-Methylmorpholin			Korrosion an Fe, Cu, Zn
		30 p.-tert.-Butylphenol	180	0,05	
		2 500 Butylenoxid			
25	8	15 Diisopropylamin			
		30 N-Methylmorpholin			leichte Korrosion an Fe, Zn
		30 p.-tert.-Butylphenol	190	0,06	
		2 500 Epichlorhydrin			
30	9	15 Anilin			
		50 N-Methylmorpholin			starke Korrosion an Cu, Fe, Zn
		30 p.-tert.-Butylphenol	170	0,06	
		2 500 Cyclohexenoxid			

35 *) und anschließend, zehnmaligem Destillieren

SAF = Säureaufnahmefähigkeit

Beispiel 10

Zusatz von Epoxipropanol: Perchloräthylen wurde mit 50 ppm N-Methylmorpholin, 15 ppm Diisopropylamin, 50 ppm p.-tert.-Butylphenol, 2500 ppm Cyclohexenoxid und 200 ppm Epoxipropanol stabilisiert. Dann wurden in einem ersten Versuch 200 ppm und in einem zweiten Versuch 400 ppm Zinkchlorid zugefügt und anschließend 72 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit war das Cyclohexenoxid unverändert vorhanden. Im Gaschromatogramm wurden 2460 ppm Cyclohexenoxid wiedergefunden, Cyclopentylaldehyd war auch nicht in Spuren nachweisbar, das Gemisch zeigte keinen Fremdgeruch.

15

20

25

30

35

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Stabilisiertes Perchloräthylen, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß es 0,001 bis 0,01 Gew.% N-Alkylmorpho-
lin mit geraden oder verzweigten Alkylketten mit 1 bis 5
Kohlenstoffatomen und ggf. Alkylsubstituenten mit bis zu 4
Kohlenstoffatomen am Ring trägt, sowie dessen Gemische,
0,001 bis 0,01 Gew.% Alkylphenole mit gerader oder ver-
zweigter Alkylkette mit 1 bis 18
Kohlenstoffatomen in o- und/oder
p-Stellung, sowie deren Gemische
0,0005 bis 0,002 Gew.% Diisopropylamin und
0,05 bis 0,5 Gew.% Cyclohexenoxid enthält.
2. Stabilisiertes Perchloräthylen, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß es 0,004 bis 0,008 Gew.% N-Alkylmorpho-
lin mit gerader oder verzweigter Alkylkette mit 1 bis 5
Kohlenstoffatomen und ggf. Alkylsubstituenten mit bis zu 4
Kohlenstoffatomen am Ring trägt, sowie deren Gemische,
0,004 bis 0,008 Gew.% Alkylphenole mit gerader oder ver-
zweigter Alkylkette mit 1 bis 18
Kohlenstoffatomen in o- und/oder
p-Stellung, sowie deren Gemische und
0,0008 bis 0,0015 Gew.% Diisopropylamin und
0,1 bis 0,3 Gew.% Cyclohexenoxid enthält.
3. Stabilisiertes Perchloräthylen nach Anspruch 1 bis 2, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß N-Alkylmorpho-
lin, N-Methyl- oder N-Äthylmorpholin und das Alkylphenol
p.-tert.-Butylphenol ist.
4. Stabilisiertes Perchloräthylen nach Anspruch 1 bis 3, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß 0,005 bis
0,1 Gew.% Epoxipropanol zusätzlich enthalten sind.